

銅の溶融,凝固,伸線工程における非金属介在物挙動に関する研究

著者	木村 世意
号	2045
発行年	2002
URL	http://hdl.handle.net/10097/10852

きむら せい

氏 名 木村 世意
授 与 学 位 博士(工学)
学位授与年月日 平成14年12月11日
学位授与の法規根拠 学位規則第4条第2項
最 終 学 歴 平成4年3月
東京大学大学院工学系研究科金属工学専攻修士課程修了

学 位 論 文 題 目 鋼の溶融、凝固、伸線工程における非金属介在物挙動に関する研究

論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 溝口 庄三 東北大学教授 水渡 英昭
東北大学教授 谷口 尚司

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒論

酸化物や硫化物などの大きな非金属介在物は一般に有害であり、例えば、自動車用外板や缶用材料では、数十 μm ～数百 μm の介在物が加工性を著しく損ねたり、タイヤコード鋼や軸受け鋼などの高級鋼線材では、伸線性や疲労強度の低下を招いたりすることが知られている。このため、これらの鋼材製品では、介在物は徹底的に除去する必要がある。逆に、快削鋼では被削性向上の観点から多くの硫化物を生成させる必要がある。一方、サブミクロン～数 μm の大きさの介在物を鋼中に積極的に分散させることにより、鋼材特性を向上させる考え方が提唱されている。この新しい考え方は「オキシドメタラジー」と呼ばれ、溶鋼で生成した酸化物を出発点として、凝固後のMnSの析出および相変態を制御し、 γ 粒内に微細な α 相を生成させて鋼の組織を微細化する。

鋼中介在物を排除するか、あるいは、積極利用するか、いずれにしても、溶鋼段階から凝固を経て最終の機械加工に至るまでの、介在物の一貫した挙動を解明する必要がある。そこで、本研究では、溶鋼表面、凝固時の固液界面における介在物挙動、凝固後のMnS析出におよぼす酸化物粒子の影響、鋼材圧延時の酸化物の機械的な破壊挙動を論じた。

第2章 溶鋼表面における Al_2O_3 -MgO 複合介在物およびMgO 介在物の挙動

溶鋼表面における介在物挙動を解析するため、レーザー顕微鏡を用いて溶鋼表面上の Al_2O_3 -MgO 複合介在物およびMgO 介在物を直接観察し、 Al_2O_3 介在物と比較した。Fig.1に示すように、 Al_2O_3 -MgO 複合介在物およびMgO 介在物の凝集力は、 Al_2O_3 よりも小さかった。介在物、溶鋼の物性が凝集力に及ぼす影響を考察した結果、溶鋼との接

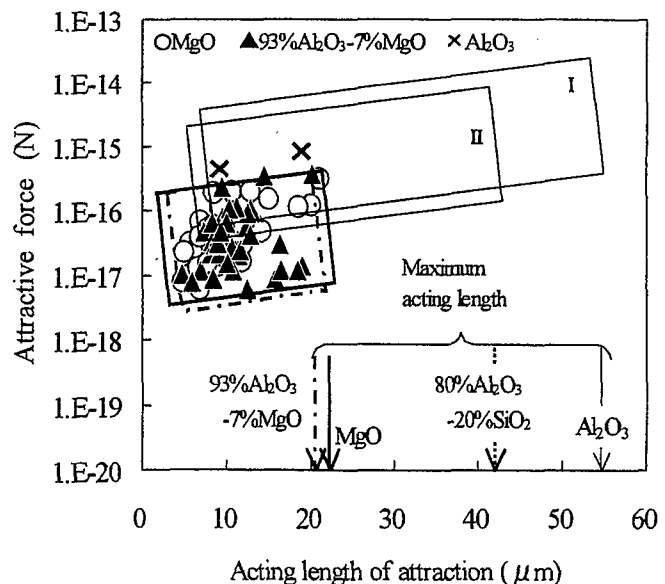


Fig. 1. Attractive forces measured between alumina-magnesia complex inclusions in pair and between magnesia inclusions in pair: (I) Al_2O_3 and (II) 80% Al_2O_3 - 20% SiO_2 by Yin et al.

触角が小さい介在物は気液界面において凝集しにくいことを明らかにし、介在物を鋼中に微細分散させるための指針を与えた。

第3章 凝固界面における非金属介在物の挙動

界面近傍における介在物挙動を理解することを目的に、表面活性元素である酸素の濃度を変化させた溶鋼表面の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 複合介在物および Al_2O_3 介在物を凝固殻近傍で直接観察した。Fig. 2 に示すように、これらの介在物を溶鋼表面流動のトレーサとして用いることにより、高温の溶融鉄で初めてマランゴニ対流を可視化することに成功した。同時に、介在物粒子が凝固殻に捕捉されるか押し出されるかは溶鋼の酸素濃度に大きく左右され、凝固界面近傍における酸素濃度の不均一が引き起こすマランゴニ対流の影響を強く受けることを示した。さらに、界面活性な溶質の存在が、鋼中介在物の分散制御にとって、極めて重要な役割を演ずることを明らかにした。

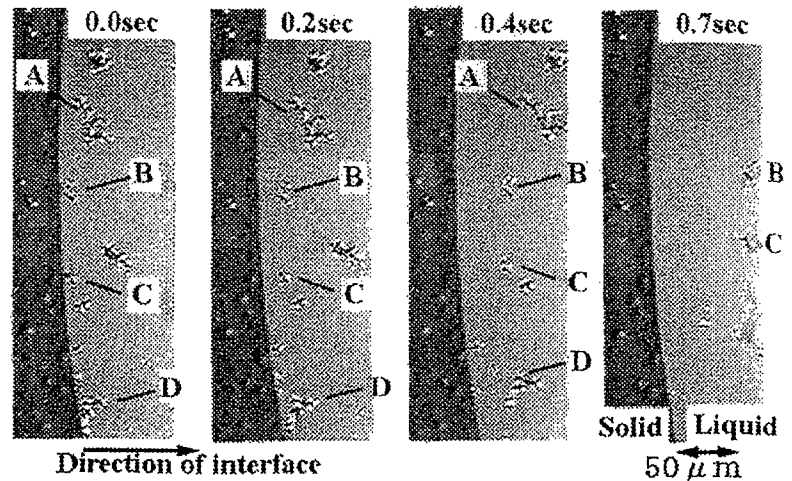


Fig. 2. Sequence of the repulsion of alumina-magnesia inclusions from the advancing interface.

第4章 Mg 脱酸鋼における MnS 析出の直接観察

Mg 脱酸鋼が凝固した後、冷却中に起こる MnS の析出を直接観察した。Fig.3 に示すように、異なる温度域で2種類のタイプの MnS 析出が認められた。1 番目のタイプは MgO や MnO-TiO_x を核として 1500~1200 K で析出し、大きさは 1~5 μm であった。2 番目のタイプは γ/α 変態直後 1100 K 付近で急激に析出し、その大きさは 0.1~0.5 μm と 1 番目のタイプよりも小さかった。また、中間温度域 1200~1100 K では MnS の析出はほとんど認められなかった。以上の観察結果を、過冷度を考慮した、Mn および S の拡散律速モデルを用いて考察した結果、以下のことが明らかとなった。最初の析出は、過冷度 100~300 K のとき γ 相内で起きる。1200 K 以下では、Mn の拡散速度が非常に遅くなるため、MnS の成長が停滞する。Ar₃ 変態後、 α -Fe 相では γ 相に比べ Mn の拡散速度が 100 倍になり、同時に、平衡溶解度積は減少する。このため、2 番目のタイプの MnS が γ/α 変態時、 α 相内に析出する。しかし、成長速度が小さいのでサイズは微細である。さらに、析出量の多寡は析出の過冷度に依存し、また、酸化物の種類はその過冷度に影響を及ぼすことを示し、凝固後の鋼中 MnS の析出制御に有益な知見を与えた。

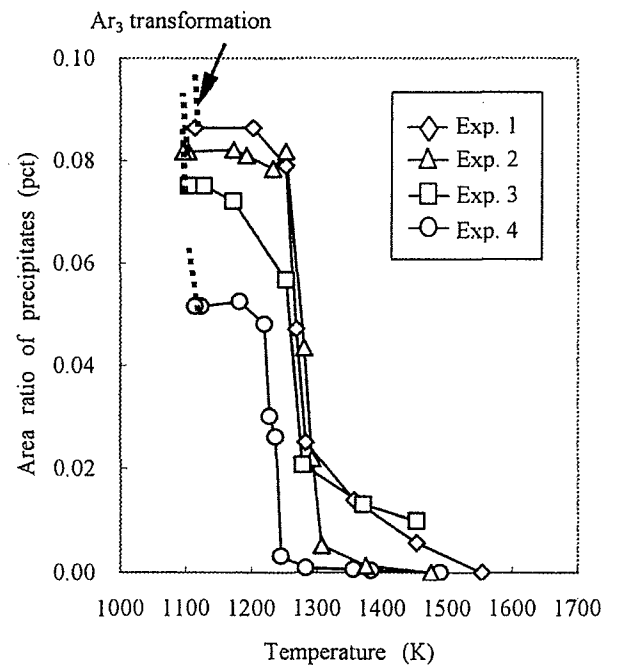


Fig. 3. Change in the area fraction of MnS on cooling

第5章 圧延、伸線中の酸化物系介在物の破壊挙動

凝固の鋼塊が圧延、伸線される際の酸化物系介在物の破壊挙動を解明することを目的として、酸化物を強制添加した鋼塊を熱間圧延、冷間伸線し、これらから酸溶解法により抽出された酸化物の大きさ、個数を調査した。酸化物の物性から破壊挙動を考察した結果、以下のことが明らかとなった。鋼材内部に発生する応力が、酸化物の強度以上になると酸化物は破壊に至り、強度が高い酸化物ほど破壊されにくかった。さらに、酸化物の破壊度合いは、原子間力と正の相関があるヤング率で整理することができる。また、室温のヤング率は、酸化物の平均原子容積との間に負の相関があるため、Fig.4 に示すように、冷間伸線では、平均原子容積の小さい酸化物ほど、破壊されにくい。これらの知見は、加工工程に無害な、溶鋼脱酸方法や耐火物の選択に指針を与えた。

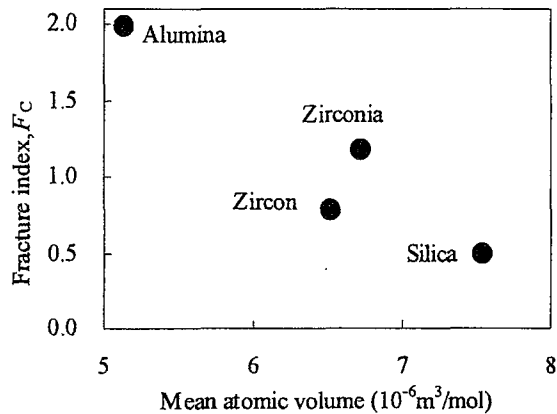


Fig. 4. Relationship between fracture index, F_C and mean atomic volume of oxides.

第6章 結言

本研究を総括すると、(1)溶鋼表面での介在物の分散・凝集挙動は、接触角が支配的であること、(2)界面活性な溶質元素の存在は、凝固界面における介在物の捕捉・押し出し挙動に大きな影響を及ぼすこと、(3)酸化物の種類、存在密度によって後続の MnS 析出の過冷度を変化し、MnS の析出量に変化すること、(4)圧延・伸線中の介在物の破壊度合いは、酸化物の強度やヤング率に依存することである。これらの知見は、既存の清浄鋼における介在物の除去や小径化、あるいは快削鋼における硫化物の分散形態制御に大いに利用できる。特に、溶鋼中の非金属介在物粒子の凝集体や、 casting時のノズル詰まりの現象も、溶鋼や耐火物との接触界面特性により正しく理解でき、その対策方針も明らかになる。さらには、薄スラブ連続鋳機やストリップキャスター等の新しい急速凝固技術とを組み合わせることによって、介在物粒子を積極的に利用した新材料創出への展開も期待できる。

論文審査結果の要旨及び学力確認結果の要旨

論文提出者氏名	木 村 世 意
論 文 題 目	鋼の溶融、凝固、伸線工程における非金属介在物挙動に関する研究
論 文 審 査 及 び 学 力 確 認 担 当 者	主査 教 授 溝口庄三 教 授 水渡英昭 教 授 谷口尚司
<p style="text-align: center;">審査結果の要旨</p> <p>鋼中の非金属介在物は、その組成、大きさ、分布を制御すれば、非常に有益な材質制御手段となる。ただし、製鋼から加工工程まで、介在物の挙動を知ることが必須条件である。</p> <p>本論文は、溶鋼から凝固中、凝固後の固体鉄中、および、熱間・冷間の伸線工程における介在物の挙動を一貫して追求し、その特徴と原理を明らかにしたものである。</p> <p>第1章は序論であり、本研究の背景と目的を述べている。</p> <p>第2章では、溶鋼表面での介在物粒子をレーザー顕微鏡により直接観察し、MgO系介在物の凝集力は、従来のアルミナに比べて1/10程度に小さくなることを示した。介在物組成により溶鋼との濡れ性が異なり、Capillary凝集力が異なるという理論を展開した。</p> <p>第3章では、凝固界面近傍におけるMarangoni流動を明らかにした。凝固時の溶質元素の固液分配により、界面活性元素である酸素の濃度勾配が存在する。表面張力はこの濃度勾配に応じて変化し、凝固中と融解中では逆方向の流動を生じる。本研究では、界面近傍に浮かぶ粒子の移動速度を測定し、その速度をMarangoni流動理論で説明した。</p> <p>第4章では、固相中で析出するMnS介在物の挙動を直接観察し解析した。凝固後の温度低下に伴って、MnSは2段階に析出する。第1段階は1500～1200Kで、MgOやMnO-TiO_x介在物を核としてγ相中に析出する。第2段階は1100Kの鉄のγ/α変態と同時に、α相内に急激に析出する。この挙動は、Mn、Sの過飽和度と拡散速度を用いて理論的に説明した。いずれにしても、酸化物系介在物の影響を受けることは明らかである。</p> <p>第5章では、鋼材中のアルミナ、ジルコン、ジルコニア、シリカなど、各種の酸化物粒子が、熱間圧延と冷間伸線中に変形する挙動を追跡調査した。鋼材内部の応力が酸化物の限界強度以上に達すると破壊し、その破壊され易さはヤング率で整理できることを示した。このことから、平均原子容積の小さい酸化物粒子は破壊されにくく、大型で有害である。</p> <p>第6章は、結論である。</p> <p>以上要するに本論文は、非金属介在物の挙動を一貫工程に応じて調べ、新規性の高い現象を見出した。しかも、介在物の有害性を除去し、有益性を持たせるための制御指針を与えるものであり、工業的な利用価値も高い。</p> <p>よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。</p>	
<p style="text-align: center;">学力確認結果の要旨</p> <p>平成14年10月15日、審査委員および関係教官出席のもとに、学力確認のための試問を行った結果、本人は材料工学に関する十分な学力と研究指導能力を有することを確認した。</p> <p>なお、英学術論文に対する理解力から見て、外国語に対する学力も十分であることを認めた。</p>	

審査結果の要旨

鋼中の非金属介在物は、その組成、大きさ、分布を制御すれば、非常に有益な材質制御手段となる。ただし、製鋼から加工工程まで、介在物の挙動を知ることが必須条件である。

本論文は、溶鋼から凝固中、凝固後の固体鉄中、および、熱間・冷間の伸線工程における介在物の挙動を一貫して追求し、その特徴と原理を明らかにしたものである。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、溶鋼表面での介在物粒子をレーザー顕微鏡により直接観察し、MgO系介在物の凝集力は、従来のアルミナに比べて1/10程度に小さくなることを示した。介在物組成により溶鋼との濡れ性が異なり、Capillary凝集力が異なるという理論を展開した。

第3章では、凝固界面近傍におけるMarangoni流動を明らかにした。凝固時の溶質元素の固液分配により、界面活性元素である酸素の濃度勾配が存在する。表面張力はこの濃度勾配に応じて変化し、凝固中と融解中では逆方向の流動を生じる。本研究では、界面近傍に浮かぶ粒子の移動速度を測定し、その速度をMarangoni流動理論で説明した。

第4章では、固相中で析出するMnS介在物の挙動を直接観察し解析した。凝固後の温度低下に伴って、MnSは2段階に析出する。第1段階は1500～1200Kで、MgOやMnO-TiO_x介在物を核として γ 相中に析出する。第2段階は1100Kの鉄の γ/α 変態と同時に、 α 相内に急激に析出する。この挙動は、Mn、Sの過飽和度と拡散速度を用いて理論的に説明した。いずれにしても、酸化物系介在物の影響を受けることは明らかである。

第5章では、鋼材中のアルミナ、ジルコン、ジルコニア、シリカなど、各種の酸化物粒子が、熱間圧延と冷間伸線中に変形する挙動を追跡調査した。鋼材内部の応力が酸化物の限界強度以上に達すると破壊し、その破壊され易さはヤング率で整理できることを示した。このことから、平均原子容積の小さい酸化物粒子は破壊されにくく、大型で有害である。

第6章は、結論である。

以上要するに本論文は、非金属介在物の挙動を一貫工程に応じて調べ、新規性の高い現象を見出した。しかも、介在物の有害性を除去し、有益性を持たせるための制御指針を与えるものであり、工業的な利用価値も高い。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。